n-アルキルメルカプトメチルホスホン酸誘導体の合成とその性状

(昭和41年6月25日受理)

堀内 浄・岡本 能樹・桜井 洸^{*1}

炭素数 9~17 の *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸 [I], および *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチル [II] を (1)~(4) 式に従い合成した。

I の水溶液の表面張力は炭素数 13 のものが最も低く、水溶液の濃度 0.1%, pH 11, 温度 20°C で 37.5 dyne/cm であった。II の表面張力は炭素数が大きくなるに従って低くなり、炭素数 17 のもので、上と同じ条件下で 39 dyne/cm であった。

またドデシルメルカプトメチルクロリド [III], ドデコキシメチルクロリド [V], およびドデシルクロリド [VI] を用いて, (2) の Arbuzov 反応を, さらにドデシルメルカプトメチルホスホン酸ジエチル [IV], ドデコキシメチルホスホン酸ジエチル [VII], およびドデシルホスホン酸ジエチル [VIII] を用いて (4) の反応を行ない, その反応性を比較した。反応性はそれぞれ $\text{V} > \text{III} > \text{VI}$, および $\text{VII} > \text{IV} > \text{VIII}$ であった。

1 緒 言

先に炭素数 10~18 の高級アルコールを原料として (5)~(8) の反応で *n*-アルコキシメチルホスホン酸誘導体を合成した¹⁾。

加水分解生成物は酸性水溶液にも溶け, 良い表面張力低下能を与えた。これは分子中に存在する酸素が極性基としてその親水性を強めるためであると考えた。

さらに反応 (6) は他のアルキルクロリドの場合にくらべ非常に速く, きわめて高い収率で生成物が得られた。また反応 (8) のアルカリ加水分解も非常に容易に進み, 短時間で定量的であった。このような反応性の増大は隣接する酸素原子の -I 効果によるものと考えた。

本報では同じ構造を持ち, ただ酸素原子をイオウに置きかえた *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸ジエチル $[\text{RSCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$, *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸 $[\text{RSCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]$, および *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチル $[\text{RSCH}_2\text{PO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)]$ を同様の反応で合成し, イオウ原子の導入で現われる生成物の表面張力低下能, および反応性における特徴を前者の場合と比較検討した。

2 実験と結果

2.1 試 薬

長鎖 *n*-アルキルメルカプタン: 炭素数 8~16 の偶数の *n*-アルキルプロミドとチオ尿素より合成した²⁾。それらの性状, およ

*1 Kiyoshi HORIUCHI, Yoshiki OKAMOTO, Hiroshi SAKURAI 大阪大学産業科学研究所: 堺市東浅香山町。

1) 堀内 浄, 岡本能樹, 桜井 洸, 工化, 69, 1302 (1966)。

びイオウ含有率を表 1 に示す。

表 1 *n*-アルキルメルカプタン $[\text{RSH}]$ の性状

R	沸 点 °C (mmHg)	n_D^{20}	S % (計算値)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$	85~86 (15)	1.4560	21.80(21.92)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2$	55~57 (1)	1.4568	18.14(18.39)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$	73~75 (1)	1.4577	15.80(15.84)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2$	110~115 (3)	1.4589	14.18(13.91)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2$	138~141 (2)	1.4599	12.32(12.40)

パラホルムアルデヒド: 市販の粒状パラホルムアルデヒドを乳ばちでよくすりつぶし, 真空デシケーターで乾燥した。

トリエチルホスファイト: 前報と同様にして合成した^{1,3)}。bp 155~157°C, n_D^{20} 1.4138。

2.2 合 成

2.2.1 *n*-アルキルメルカプトメチルクロリドの合成

塩化水素ガス吹き込み管, かきまぜ機, 温度計, および還流冷却器をつけた 1 l の 4 つ口フラスコにアルキルメルカプタン 0.5 mol, 粉末パラホルムアルデヒド 0.5 mol, ベンゼン 500 ml を入れ, 10°C 以下の温度で前報と同様に反応を行なった¹⁾。得られた生成物の収率, および性状を表 2 に示す。

表 2 *n*-アルキルメルカプトメチルクロリド $[\text{RSCH}_2\text{Cl}]$ の性状

R	収 率 (%)	沸 点 °C (mmHg)	n_D^{20}
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$	62	120~123(18)	1.4741
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2$	60	95~97 (3)	1.4743
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$	38	108~110 (1)	1.4748
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2$	29	130~135 (1)	1.4755
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2$	21	169~172 (1)	1.4760

2.2.2 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸ジエチルの合成

窒素ガス吹き込み管, 還流冷却器, および温度計をつけた 200

2) O. Kamm, C. S. Marvel, "Organic Syntheses", Coll. Vol. 3, 363 (1955)。

3) 桜井 洸, 岡本能樹, 青山正英, 岡本輝彦, 工化, 65, 938 (1962)。

表3 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸ジエチル [RSCH₂PO(OC₂H₅)₂] の性状

R	収 率 (%)	沸 点 ℃ (mmHg)	<i>n</i> _D ²⁰	元 素 分 析 値			
				P%(計算値)	S%(計算値)	C%(計算値)	H%(計算値)
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂	87	135~137 (2)	1.4611	10.45(10.45)	10.75(10.82)	52.50(52.68)	10.03(9.86)
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂	86	145~147 (2)	1.4618	9.50(9.55)	9.67(9.88)	55.42(55.53)	10.31(10.25)
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂	75	145~148(10 ⁻⁴)	1.4622	8.61(8.79)	8.92(9.09)	58.02(57.91)	10.71(10.58)
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂	77	157~159(10 ⁻⁴)	1.4625	7.99(8.14)	8.46(8.43)	59.73(59.96)	10.80(10.86)
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂	70	166~169(10 ⁻⁴)	1.4629	7.50(7.58)	7.55(7.85)	61.50(61.73)	10.96(11.10)

ml の三つ口フラスコに 2・2・1 で得られたアルキルメルカプトメチルクロリド 0.3 mol, トリエチルホスファイト 0.35 mol を入れ, 窒素ガスを吹き込みながら 160~170℃ に 3 時間加熱還流した。反応後未反応のトリエチルホスファイトを留去してから減圧蒸留して *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸ジエチルを得た。得られた生成物の元素分析値, および性状を表 3 に示す。

2・2・3 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸の合成

2・2・2 で得た *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸ジエチルに 10 倍量の 35% 塩酸を加え, 12 時間加熱還流した。冷却後粗生成物をエーテルで抽出し, エーテルを留去してから残分を 95% のエチルアルコールに溶かし, 10% の水酸化カリウムのアルコール溶液で pH 6 とした。生じたホスホン酸のモノカリウム塩の沈殿を 95% エチルアルコールで 3 回洗浄して, 精製 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノカリウムを得た。さらにこれを 10% 塩酸で分解してエーテル抽出し, エーテル層を 3 回 5% 塩酸で洗ってからエーテルを留去して *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸を得た。得られた生成物のリン含有率, および性状を表 4 に示す。なお *pK*_{a1} は前報と同様に滴定曲線より求めた^{1,4)}。

表4 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸[RSCH₂・PO(OH)₂] の性状

R	融 点 (℃)	中 和 価 (計算値)	P%(計算値)	<i>pK</i> _{a1}	<i>pK</i> _{a2}
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂	55.5~56.0	464(467.0)	12.90(12.89)	4.7	10.1
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂	70.5~71.0	420(418.2)	10.95(11.54)	4.8	10.2
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂	76.0~77.0	375(378.6)	10.44(10.45)	4.8	10.4
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂	80.0~80.5	346(345.8)	9.50(9.55)	4.9	10.5
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂	86.0~86.5	318(318.3)	8.73(8.79)	4.9	10.5

2・2・4 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルの合成

n-アルキルメルカプトメチルホスホン酸ジエチルに 3 倍モルの水酸化カリウムを含む 30% 水溶液を加え, 5 時間加熱還流を行った。放冷後 10% の塩酸で pH 2 としてからエーテル抽出し, エーテルを留去して粗 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルを得た。

表5 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチル [RSCH₂PO(OH)(OC₂H₅)] の性状

R	融 点 (℃)	中 和 価 (計算値)	P%(計算値)	<i>pK</i> _a
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂	—	212(209.1)	11.49(11.53)	3.7
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂	—	189(189.3)	10.39(10.45)	3.9
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂	33.5~34.0	173(172.9)	9.54(9.55)	4.2
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂	40.0~41.0	154(159.2)	8.76(8.79)	4.3
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂	49.0~49.5	148(147.4)	8.25(8.41)	4.4

ン酸モノエチルを得た。これを前報と同様に鉛塩として精製した¹⁾。得られた生成物のリン含有率, および性状を表 5 に示す。

2・3 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸, および *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルの表面張力

エチルの表面張力

2・3・1 アルキル鎖長, および濃度による表面張力の変化 種々の炭素数のアルキルメルカプトメチルホスホン酸, およびアルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルについて温度 20℃, pH 11 で水溶液の濃度を 0.1~3×10⁻³ mol/l の範囲で変え, それに対する表面張力を du Nöuy の表面張力計を用いて測定した。その結果を図 1, 2 に示す。

アルキルメルカプトメチルホスホン酸はアルキルメルカプトメチル基の炭素数 13 以下では炭素数が増加するにしたがって表面張力の低下能力は増大したが, 炭素数 15, および 17 のものは逆になっていた。しかし炭素数が増加するにしたがって低濃度でも低下能力はすぐれていた。約 0.1×10⁻³ mol/l 以下の濃度では

図1 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸の濃度-表面張力 図2 *n*-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルの濃度-表面張力

ルコキシメチルホスホン酸、およびアルキルホスホン酸の場合と同様に炭素数の増加とともに低下能力は増大していた^{1,9)}。

一方アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルはアルコキシメチルホスホン酸モノエチルとは逆に炭素数が増加するにしたがって表面張力の低下能力は増大した¹⁾。一番低下能のすぐれているアルキルメルカプトメチル基の炭素数 17 のものは約 2.7×10^{-3} mol/l で 39 dyne/cm であった。

2.3.2 pH による表面張力の変化 アルキルメルカプトメチルホスホン酸、およびアルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルの水溶液の pH が表面張力におよぼす影響について検討するため、濃度 0.1%，温度 20°C において 2% の水酸化カリウム水溶液でその溶液の pH を 3.5~12.0 の範囲で変えて、表面張力の変化を測定した。その結果を図 3, 4 に示す。

図3 n-アルキルメルカプトメチルホスホン酸の pH-表面張力

図4 n-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルの pH-表面張力

アルキルメルカプトメチルホスホン酸は酸性でも水に可溶で非常に低い表面張力の値を示すが、アルキルメルカプトメチル基の炭素数 13 以上のものは pH 6 付近で難溶性のモノカリウム塩を生成して表面張力の低下能力が低下した。さらに pH を上げると徐々に溶解度を増し、低下能力は大きくなった。しかし pH 8 以上ではまた低下能力は低下した。炭素数 11 のものは pH の変化にしたがってこのような変化はなく、ただ pH の大きくなるにしたがい表面張力の低下能力は低下した。

一方アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルの場合は酸性での溶解度が低く、特に炭素数の増加にしたがって酸性での

溶解度が低下した。たとえばアルキルメルカプトメチル基の炭素数 9 のものは pH 5 で完全に水に溶けるが、炭素数 17 のものは pH 9 で初めて溶解する。完全に水に溶けた状態では pH が上昇するにしたがって表面張力の低下能力は低下した。

2.3.3 温度による表面張力の変化 アルキルメルカプトメチルホスホン酸、およびアルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルの水溶液の温度変化が表面張力の値におよぼす影響を濃度 0.1%，pH 11 で温度 20~70°C の範囲で測定した。その結果を図 5, 6 に示す。

図5 n-アルキルメルカプトメチルホスホン酸の 温度-表面張力

図6 n-アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルの 温度-表面張力

アルキルメルカプトメチルホスホン酸は温度が上昇するにしたがって表面張力低下能は直線的に増大した。

アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルは温度 40°C 以上では温度の上昇にしたがって直線的に表面張力低下能力は増大した。

2.4 反応速度

2.4.1 Arbuzov 反応 前報でアルコキシメチルクロリドとトリエチルホスファイトとの Arbuzov 反応は非常に容易におこ

ることを報告した¹⁾。本報ではこれと比較してメルカプト基の反応におよぼす影響を知るため、*n*-ドデシルメルカプトメチルクロリド、*n*-ドデコキシメチルクロリド、および *n*-ドデシルクロリドの反応速度を測定した。

窒素ガス吹き込み管、温度計、および液体窒素のトラップを接続した還流冷却器をつけた 200 ml の三つ口フラスコにクロリド 0.15 mol, トリエチルホスファイト 0.225 mol を入れ、油恒温槽中で窒素ガスを吹き込みながら 127±1°C で反応を行ない、留出したエチルクロリドをトラップに集め、一定時間ごとにその留出量を測定することにより反応速度を求めた。その結果を図 7 に示す。

図 7 Arbuzov 反応の反応速度

ドデコキシメチルクロリドが反応開始後 30 分で 40 mol% 反応するのに対し、ドデシルメルカプトメチルクロリドは 4.0 mol%, ドデシルクロリドは 0.8 mol% 反応したのみであった。

2.4.2 ホスホン酸ジエチルエステルのアルカリによる加水分解反応 アルキルホスホン酸ジエチルのアルカリ加水分解速度は非常に遅いのに対し、アルコキシメチルホスホン酸ジエチルのそれは速く、短時間で定量的にアルコキシメチルホスホン酸モノエチルとなることを報告した¹⁾。本報ではアルキルメルカプトメチルホスホン酸ジエチルの加水分解の速度を前者と定量的に比較検討した。

すなわち温度計、かきまぜ機、および還流冷却器をつけた 500 ml の三つ口フラスコにホスホン酸ジエチルエステル 3.0 g (ドデシルメルカプトメチルホスホン酸ジエチル, ドデコキシメチルホスホン酸ジエチル, ドデシルホスホン酸ジエチルでそれぞれ 8.51×10^{-3} , 8.92×10^{-3} , 9.79×10^{-3} mol) を 0.1 N 水酸化カリウムの 80% エチルアルコール溶液 350 ml に溶かして入れ、恒温槽中でかきまぜながら所定の温度で反応を行なった。一定時間ごとに 10 ml の反応混合物をピペットで取り、直ちに 0.1 N の塩酸 15 ml に入れて中和し、フェノールフタインを指示薬として逆滴定した。消費されたアルカリの量を測定し、反応速度を求めた。その反応機構を次式のような 2 次反応として速度定数を求めた⁵⁾。その結果を表 6 に示す。

5) J. R. Cox, O. B. Ramsay, *Chem. Res.*, 64, 318 (1964).

表 6 ホスホン酸ジエチルの加水分解反応速度

温度 (°C)	$k [10^4 \times (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$					
	16	25	32	43	51	57
ROCH ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	0.68	1.28	2.81	—	—	—
RSCH ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	—	—	—	1.25	2.54	3.12
RPO(OC ₂ H ₅) ₂	—	—	—	—	—	0.31

ドデコキシメチルホスホン酸ジエチルは室温でも反応が起こり、40°C 以上ではもはや測定ができなほど速く反応した。一方ドデシルメルカプトメチルホスホン酸ジエチルは前者より約 20°C 高い温度でほぼ同じ程度の加水分解反応が進行した。ドデシルホスホン酸ジエチルの反応性は前 2 者に比較して劣っていた。

3 考 察

アルキルメルカプトメチルホスホン酸はアルコキシメチルホスホン酸、およびアルコキシメチルホスホン酸モノエチルの場合と同様に酸性においても水に可溶で、しかもアルカリ性におけるよりも酸性の方が表面張力の低下能力がすぐれていたが、アルキルメルカプトメチルホスホン酸モノエチルは強酸性側では水に難溶であった。これはチオエーテル結合がエーテル結合より親水性の小さいためと考えられる。またアルキルメルカプトメチルホスホン酸の場合、アルキルメルカプトメチル基の炭素数 13 のものの表面張力低下能が極大値を示すのはアルキル基とホスホン酸基のバランスを考えた場合、その最適状態にあるものと考えられる。また炭素数が多いものほど低濃度においても低下能力の良いのはミセル限界濃度が低いためと思われる。

pH による表面張力の変化を測定した結果、炭素数 13 以上のアルキルメルカプトメチル基を持つアルキルメルカプトメチルホスホン酸の水溶液は pH 6 で極大値を、pH 8 で極小値を示していたが、これはアルキルホスホン酸の場合³⁾と同様に pH 6 付近で難溶性のモノカリウム塩を生成して白濁し、実質的に水溶液の濃度がうすくなり、さらにアルカリを加えていくとふたたび透明に溶け、溶解度が増加するためと考えられ、pH 8 以上では第 2 中和点にいたるまでホスホン酸基がさらに解離し、そのため親水性基が大きくなってバランスがくずれるためと考えられる。また炭素数 11 のものはそのような難溶性の塩を生成しないため、アルコキシメチルホスホン酸の場合と同様な傾向を示す¹⁾。

各種クロリドのトリエチルホスファイトとの反応性を比較した結果、アルコキシメチルクロリド、アルキルメルカプトメチルクロリド、アリキルクロリドの順に反応速度が低下した。

先にアルコキシメチルクロリドの場合、その反応性の増大はメチレン基をへだてて存在する酸素原子の -I 効果によってメチレン基の炭素の δ^+ が強められ、リン原子の親核的攻撃を受けやすくするためであると考えた¹⁾。

イオウ原子の場合、酸素原子と異なりその -I 効果は弱いが、次式のごとき共鳴構造が考えられ、

ハロゲン原子の 1 分子の脱離が促進されると予想される。しかし実際にアルキルメルカプトメチルクロリドでの反応がアルコキシメチルクロリドに比べてはるかに遅いのはこのような 1 分子の脱ハロゲンの過程がまったく寄与していなく、メチレン基の δ^+ が大きい要素となっているものと考えられる。

またホスホン酸ジエチルエステルのアルカリ加水分解速度も⁷⁾

ルコキシメチルホスホン酸ジエチルの場合にくらべてアルキルメルカプトメチルホスホン酸ジエチルは遅い。しかしアルキルホスホン酸ジエチルにくらべてはるかに速く、その反応促進効果はアルコキシ基>アルキルメルカプト基>アルキル基の順となり、—I

効果の順位と一致した。したがってリン原子上の電子密度の大小が直接反応速度に影響し、それが δ^+ 性となることによって HO^- イオンの攻撃を容易にするためと考えられる。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会講演)

有機リン酸エステルと芳香族アミンの反応

(昭和 41 年 5 月 14 日 受理)

橋本 静信・古川 功^{*1}

ホスホン酸および亜リン酸のアルキルエステルを用いる芳香族第一アミンのアルキル化について検討した。アミンに対するリン酸エステル類の量を 0.5~2.0 という範囲で変えて反応したさいの生成第三アミンの収率はリン酸エステルの量に比例して増加し、1.5 倍量以上ではほとんど変化なく 84~95% の好収率で得られた。収率とアミン類の $\text{p}K_a$ との間には相対的な関係は認められなかった。またリンが 3 価で結合したジアルキルホスファイトとトリアルキルホスファイトとでは、前者は好収量で第三アミンを与えるのに反して後者では反応しなかった。

1 緒 言

染料中間体をはじめとして種々の用途に有用である芳香族第三アミンは、第一アミンを種々のアルキル化剤を用いて液相または気相でアルキル化して得られる。一般にアルキル化剤としてはハロゲン化アルキル、アルコール、エーテルなどが用いられる¹⁻⁴⁾。これらは工業的に行なわれており、触媒としては塩酸、三塩化リン、硫酸などの酸性触媒を用い、加圧下で 200°C 以上で反応させるものである。また気相では 250~350°C でアルミナ、シリカ、酸化鉄、酸化亜鉛などの酸化物やリン酸などを触媒とするアルコールやエーテルによるアルキル化も用いられている⁵⁻⁷⁾。しかしこの方法ではメチル誘導体について第二アミンが生成しやすいのに反して、エチル以上のアルキル基では第二アミンが主として生成し第三アミンは少量副生するにすぎない。アルキル化剤としてアルミニウムアルコラートを用いる方法もあるが、この場合もほとんどが第二アミンである⁸⁻⁹⁾。

一方実験室によく用いられるものにアルキル化剤としてエステルを用いる方法がある。エステルとしてはオルトリン酸エステル¹⁰⁻¹¹⁾、ジメチル硫酸などのジアルキル硫酸¹²⁻¹⁵⁾、亜硫酸エステル¹⁶⁾、パラトルエンスルホン酸エステル¹⁷⁾などが用いられている。

リン酸エステル類は比較的取扱いも容易で、かつ加水分解が容

易な点から反応生成物中に未反応物質として混入したさいにも簡単に除去することができ、毒性も少ない点を有している。

本報ではジアルキルホスファイト、トリアルキルホスファイトおよびジアルキルスホホネートを用いるアミン類のアルキル化反応について研究した結果について報告する。この方法を用いると簡単な反応操作でしかも好収量で目的とする第三アミンを得ることができる。

2 実験方法

2.1 原料

実験にはリン酸エステルとしてジエチルホスファイト、トリエチルホスファイト、ジメチルベンゼンホスホネート、ジエチルベンゼンホスホネートをそれぞれのリン酸エステルの代表的試料として用いた。

ジエチルホスファイトは McCombie らの方法¹⁸⁾に従って四塩化炭素中でエタノールと三塩化リンを 60°C で反応させることによって好収率で得た。bp 70~71°C/12 mmHg, 収率 90.1%。

トリエチルホスファイトはジエチルアニリンの存在下で三塩化リンとエタノールを反応させる Organic Synthesis の方法に従った¹⁹⁾。bp 63°C/32 mmHg, 収率 75.1%。

一方、ジメチルベンゼンホスホネート、ジエチルベンゼンホスホネートなどのホスホン酸エステルは、ベンゼンに無水塩化アルミニウムの存在下で三塩化リンを作用させ生成する錯化合物をオキシ塩化リンで分解してジクロロフェニルホスフィン合成、このものを無水リン酸の存在下で塩素で酸化してベンゼンホスホニックジクロリドとなし、ついでピリジンの存在下アルコールでエ

*1 Shizunobu HASHIMOTO, Isao FURUKAWA 同志社大学工学部工業化学教室：京都市上京区烏丸今出川。

- 1) P. H. Groggins, "Unit Process in Organic Synthesis", 4th Ed., McGraw-Hill (1952) p. 796.
- 2) R. E. Kirk, D. F. Othmer, "Encyclopedia of chemical Technology Vol. 1", Interscience (1947) p. 532.
- 3) A. C. Stevenson, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1920 (1951).
- 4) *ibid.*, 44, 1983 (1952).
- 5) A. G. Hill, J. H. Shipp, A. J. Hill, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 579 (1951).
- 6) T. J. Deahl, F. H. Stross, M. D. Taylor, U. S. P. 2, 580, 284 (1951).
- 7) BIOS Final Report, No. 1153, p. 418.
- 8) W. A. Lazier, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 741 (1924).
- 9) J. C. Earl, N. G. Hills, *J. Chem. Soc.*, 1947, 973.
- 10) J. H. Billman et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2977 (1942).
- 11) *ibid.*, 68, 895 (1946).

- 12) P. Claesson, C. F. Lundwall, *Chem. Ber.*, 13, 1699 (1880).
- 13) F. Ullmann, P. Wenner, *Chem. Ber.*, 33, 2476 (1900).
- 14) Cade, *Chem. Met. Eng.*, 29, 319 (1923).
- 15) S. Hünig, *Chem. Ber.*, 85, 1056 (1952).
- 16) W. Voss, E. Blanke, *Ann.*, 485, 258 (1931).
- 17) C. S. Marvel, V. C. Sekera, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 345 (1933).
- 18) H. McCombie, B. S. Saunders, G. J. Stacey, *J. Chem. Soc.*, 1945, 380.
- 19) "Organic Synthesis", 31, 88 (1951).